

(19)日本国特許庁(J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-25277

(24) (44)公告日 平成6年(1994)4月6日

(51)IntCl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/36	C E S	7310-4F		
B 2 9 C 55/12		7258-4F		
C 0 8 J 7/06	C E S			
// B 2 9 K 105:04				
B 2 9 L 7:00		4F		

発明の数1(全 7 頁)

(21)出願番号	特願昭60-104996	(71)出願人	999999999 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日	昭和60年(1985)5月17日	(72)発明者	熊崎 昌治 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三 菱化成工業株式会社総合研究所内
(65)公開番号	特開昭61-264031	(72)発明者	川畑 克博 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三 菱化成工業株式会社総合研究所内
(43)公開日	昭和61年(1986)11月21日	(72)発明者	柏野 稔 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三 菱化成工業株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 暁司
		審査官	井出 隆一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 親水化された多孔質フィルムまたはシート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも充填剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物を溶融押出成形して得られたフィルム又はシートを一軸延伸または二軸延伸して得られた、フィルムの単位体積1cm³当りの空孔容積が0.1cc以上である多孔質フィルム又はシートであつて、吸湿率0.1重量%以上かつ透湿度500g/m²・24hr以上であり、かつフィルムの縦方向及び横方向の剛軟度が共に(I)式

剛軟度 $\leq 0.193 \times \text{フィルム厚み} + 3.5$ (I)
ここで剛軟度の単位はmm、フィルム厚みの単位はμである。

を満足することを特徴とする、親水化された多孔質フィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分解】

本発明は親水化された多孔質フィルムまたはシートに関する。更に詳しくは、少なくとも充填剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物から溶融成形して作られたフィルムまたはシートを一軸延伸、または二軸延伸して得られた多孔質フィルム又はシートであつて、透湿度、吸湿性に優れ、包装用、電池セパレーター用、濾過材用、医療用等として好適な多孔質のフィルムまたはシートに関するものである。

【従来の技術】

本発明者等は、包装用、電池セパレーター用、濾過材用、医療用等に用いられる充填剤入りポリオレフィン系多孔質フィルムまたはシートの製造法について先に出願した(特願昭57-172598、((特開昭59-62117))、特願昭58-10232、((特開昭59-136334))、特願昭58-14937((特開昭59-140235))。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかるに該多孔質フィルムまたはシートは良好な吸湿性を示すが吸湿性を殆ど示さず、電池セパレーター用、医療用等の吸湿性を有する方が望ましい分野で用いるには必ずしも好ましくない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は透湿性及び吸湿性の両性質に優れ、かつ柔軟性に富むフィルムまたはシートを提供することを目的に鋭意検討を行なつた結果、本発明を完成させるに至つたものである。

即ち、本発明は少なくとも充填剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物を熔融成形して未延伸フィルムまたはシートとし、該未延伸フィルムまたはシートを一軸延伸または二軸延伸して得た、単位体積 1 cm^3 当りの空孔容積が 0.1 cc 以上である多孔質フィルム又はシートであつて、吸湿率 0.1 重量% 以上かつ透湿度 $500\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以上であり、かつフィルムの縦方向及び横方向の剛軟度が共に (I) 式

$$\text{剛軟度} \leq 0.193 \times \text{フィルム厚み} + 35 \quad (\text{I})$$

ここで剛軟度の単位は mm 、フィルム厚みの単位は μ である。

を満足することを特徴とする親水化されたフィルム又はシートに存する。

本発明で用いるポリオレフィン樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンが単独、あるいは二種類以上の混合物として用いられ、更には高圧法低密度ポリエチレンが混合されてもよい。又、結晶性ポリプロピレンも用いられる。

充填剤としては、無機及び有機の充填剤が用いられ、無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、珪藻土、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、アスベスト粉、ガラス粉、シラスバルーン、ゼオライト、珪酸白土等が使用され、有機充填剤としては、木粉、パルプ粉等のセルロース系粉末等が使用される。これらは単独又は混合して用いられる。充填剤の平均粒径としては、 30μ 以下のものが好ましく、 10μ 以下のものが更に好ましく、 5μ 以下のものが最も好ましい。粒径が大きすぎると延伸物の気孔の緻密性が悪くなる。充填剤の表面処理は、樹脂への分散性、更には延伸性の点で、実施されていることが好ましく、脂肪酸又はその金属塩での処理が好ましい結果を与える。

本発明の多孔質フィルム又はシートは基本的にはポリオレフィン樹脂と充填剤とからなるが、該フィルム又はシートに柔軟性を持たせる為には、例えば液状又はワックス状の炭化水素重合体を配合してもよい。液状又はワックス状の炭化水素重合体としては、液状ポリブタジエン、液状ポリブテン、液状ポリイソプレン、及びそれら

の誘導体が用いられる。中でも水酸基末端液状ポリブタジエン、及びその誘導体、例えば末端がイソシアネート変性、無水マレイン酸変性、エポキシ変性等の液状物が用いられる。更には、水酸基末端液状ポリブタジエンを水素添加したポリヒドロキシ飽和炭化水素が良好な結果を示す。

該ポリヒドロキシ飽和炭化水素は、1分子当り少なくとも1.5個の水酸基を有する主鎖が飽和したまたは大部分飽和した炭化水素系ポリマーであつて、 $400 \sim 48000$ 、好ましくは $500 \sim 20000$ の範囲の数平均分子量（蒸気圧法による）をもつものが用いられる。数平均分子量が小さすぎると耐候性が十分でなく、また大きすぎると流動圧が低下するため取り扱いが困難となる。1分子当りの平均水酸基数は1.5以上、好ましくは1.8以上、とくに好ましくは2～5である。そして水酸基は主鎖の末端、長鎖分枝の末端にあることが好ましい。

しかして、このようなポリヒドロキシ飽和炭化水素は、公知の方法、例えば過酸化水素等を重合開始剤として、ブタジエン単独あるいは共重合性モノマーとをラジカル重合して得られるブタジエン系液状重合体を水素添加することによつて得られる。共重合モノマーとしてはイソブレン、クロロブレン、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、メチルビニルエーテル等が挙げられる。

水素添加はニッケル系触媒（例えば還元ニッケル、ラネーニッケル）、コバルト系触媒、白金触媒、パラジウム触媒、ロジウム触媒、ルテニウム触媒、これらの混合又は合金系触媒を使用して通常の方法で実施される。又、ポリヒドロキシ飽和炭化水素を用いるときには、液状エポキシ樹脂あるいはエポキシ植物油の如きエポキシ基含有の液状有機化合物を併用しても良い。

なお、前記ポリオレフィン樹脂には常法に従い、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、顔料、螢光剤等を添加しても差支えない。

ポリオレフィン樹脂、充填剤の配合割合はポリオレフィン樹脂100重量部に対して、充填剤25～400重量部、好ましくは50～250重量部である。さらに液状又はワックス状の炭化水素重合体さらにはエポキシ基含有有機化合物を用いる場合には、液状又はワックス状の炭化水素重合体は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対し1～100重量部、好ましくは3～70重量部、エポキシ基含有有機化合物は0～100重量部好ましくは0～70重量部であり、液状又はワックス状の炭化水素重合体とエポキシ基含有有機化合物との合計量は1～100重量部好ましくは3～70重量部である。充填剤の配合割合が25重量部未満のときには延伸したフィルムに気孔が充分形成されず、多孔化度が低くなる。又、充填剤の配合割合が400重量部を越えると、混練性、分散性、フィルム又はシートの成形性が劣る。

液状、又はワックス状の炭化水素重合体の割合が100重量部を越えると、ポリオレフィン樹脂のもつ特性が薄

れ、満足な混練性、フィルムまたはシートの成形性および延伸性を確保することができない。

フィルムまたはシートの成形については、通常のフィルムまたはシートの成形装置及び成形方法に準じて行なえば良く、円形ダイによるインフレーション成形、TダイによるTダイ成形等を適宜採用すれば良い。その選択は次の延伸の方法により異なる。

すなわち、一軸延伸の場合は、ロール延伸が通常好んで採用されるが、チューブラー延伸で、一軸方向（引取方向）を強調させた形であつても良い。又、延伸は一段でも二段以上の多段でも差支えなく、延伸倍率は1.2倍以上、好ましくは1.5倍以上である。

次に二軸延伸の場合を記す。

二軸延伸は同時延伸でも逐次延伸でもよく、延伸倍率は少なくとも一方向が1.2倍以上である。

又、一軸延伸二軸延伸とも延伸後に熟処理を実施することにより、フィルムの寸法を安定化することができる。

又、公知のコロナ処理、フレイム処理等の表面処理を施すこともできる。

少なくとも充填剤を含むポリオレフィン樹脂組成物を溶融押出成形して得られたフィルム又はシートを一軸延伸又は二軸延伸して得られた、フィルムの単位体積1 cm³当りの空孔容積が0.1cc以上である多孔質フィルム又はシートは、親水化処理を施される。

親水化処理方法としては、例えば界面活性剤、潮解性無機塩のいずれか又は両者の混合物で処理すれば良い。

処理に用いられる界面活性剤は非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤のいずれかでもよく、またこれらの界面活性剤の二種類以上の併用でもよい。

非イオン系界面活性剤としては、ポリオール脂肪酸モノグリセライド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等。

カチオン系界面活性剤としては、第四級アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミンオキシド等、アニオン系界面活性剤としてはアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルスルホン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリルスルホン酸エステル塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸塩等が用いられる。

また、処理に用いられる潮解性無機塩としては、周期率表第Ⅰ族、Ⅱ族金属ハロゲン化物が好ましく、具体的には塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛等が用いられる。なかでもアルカリ金属、アル

カリ土類金属のハロゲン化物が好ましい。これらの潮解性無機塩の二種類以上の併用でもよい。

多孔質フィルム又はシートを界面活性剤、潮解性無機塩いずれか又は両者の混合物で処理するには、例えば浸漬法、噴霧法等が用いられるが、通常、簡便な、界面活性剤、潮解性無機塩のいずれか又は両者の混合物からなる処理剤と実質的に均一混合する液体に処理剤を混合あるいは溶解し、該溶液に多孔質フィルム又はシートを浸漬し、処理剤をフィルム又はシートに含浸させる浸漬法が用いられる。界面活性剤と実質的に均一に混合する液体としては、純水、更にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類等が挙げられる。またこれらの混合物も用いることができる。更には脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、クロロホルム、アセトン、四塩化炭素など、あるいはさらにこれらの混合物も用いることができる。

潮解性無機塩と実質的に均一に混合する液体としては、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、アセトン、ジエチルエーテル、クロロホルムなど、さらには上記液体のうち、純水と均一混合し得る液体と純水との混合物も用いることができる。

界面活性剤と潮解性無機塩の混合物と実質的に均一混合する液体としては、純水、更にはメチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、クロロホルム、アセトン等が挙げられる。あるいはさらにはこれらの混合物も用いることができる。

界面活性剤の濃度としては、0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上で、潮解性無機塩の濃度としては0.05重量%以上、好ましくは0.1重量%以上である。界面活性剤と潮解性無機塩の混合物を用いる場合は、界面活性剤の濃度としては0.1重量%以上好ましくは1重量%以上、潮解性無機塩の濃度としては0.05重量%以上、好ましくは0.1重量%以上である。

界面活性剤の濃度が0.1重量%未満であるか、又は潮解性無機塩の濃度が0.05重量%未満であると、親水化処理が可能であつても改良効果が小さく、好ましくない。

多孔質フィルム又はシートに公知のコロナ処理、フレイム処理等の表面処理を施した後に上記の親水化処理をすることもできる。本発明のフィルムは一定以上の透湿度、吸湿率及び柔軟性を有するものであり、透湿度が500 g/m²・24hr以上、好ましくは1000 g/m²・24hr以上かつ、吸湿率が0.1重量%以上であり、かつフィルムの縦方向及び横方向の剛軟度がに(1)式

$$\text{剛軟度} \leq 0.193 \times \text{フィルム厚み} + 35 \quad (1)$$

ここで剛軟度の単位はmm、フィルム厚みの単位はμである。

を満足する。

これらの要求特性をみたすフィルムは電池セパレーター用あるいは医療用等に好適に用いることができ、かつ本発明で詳細に説明した範囲内での要求に応じ、適度な透

湿度及び吸湿率のものを選択することができる。

〔実施例〕

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

参考例1 (ポリヒドロキシ飽和炭化水素の製造)

容量10ℓのオートクレーブに、市販の液状ポリブタジエン〔日本曹達(株)製；G-2000、分子量2000〕3kg、シクロヘキサン3kg及びカーボン担持ルテニウム(5%)触媒(日本エンゲルハルト社製)300gを仕込み、精製アルゴンガスで系内を置換した後、高純度水素ガスをオートクレーブに供給し、同時に加熱を開始し、約30分を要して定常条件(内温約100°C、内圧約50kg/cm²)に到達させた。この条件を約15時間維持し、次いで水素化反応を停止した。得られたポリマーは、ヨウ素価5g/100g、水酸基価44KOHmg/gの液状のポリヒドロキシ飽和炭化水素であつた。

実施例1

メルトインデックスが1.0g/10分、密度が0.918g/cm³である線状低密度ポリエチレン樹脂〔NOVATEC-U、FW20G三菱化成工業(株)〕3.4kgと炭酸カルシウム(平均粒径0.9μ、脂肪酸処理)5.8kgを、まずヘンシエルミキサー中で攪拌混合し、次いでこれに参考例1で得たポリヒドロキシ飽和炭化水素0.8kgを添加し、更に攪拌混合を行ない、10kgの混合物を得た。

該配合操作を10回実施し、最終的に100kgの混合物を得た。

なお、メルトインデックスはASTM D 1238-70により、190°C、荷重2.16kgの樹脂の押出量を示し、密度はASTM D 1505に準拠し、密度勾配管法により20°Cで求めたものである。

かくして得られた混合物を、二軸混練機DSM-65〔日本製鋼所(株)〕により混練し、造粒した。これを50mmφ押出機によりインフレーション成形し、厚さ120μmのフィルムに製膜した。

ここで、製膜条件は下記のとおりである。

押出機シリンダー温度：170-190-190°C

ヘッド、ダイス温度：190-190°C

ブロー比：2.5

かくして得られたフィルムを、ロール延伸機により一軸延伸し、続いて、更に熱弛緩処理を行ない、フィルム厚さ80μm、フィルムの単位体積1cm³当りの空孔容積0.27ccの多孔質フィルムを得た。

延伸及び熱弛緩条件は下記のとおりである。

延伸温度 70°C

延伸倍率 3.0倍

熱弛緩温度 100°C

熱弛緩率 13%

該多孔質フィルムを、アニオン系界面活性剤のアルキルナフタレンスルホン酸ソーダ〔ベレックス NBベースト、花王石鹸(株)〕、塩化リチウムのいずれか、又は所定割合の両者の混合物をエチルアルコール、純水のいずれか、又は所定割合の両者の混合物に所定濃度で溶解した溶液に、所定時間浸漬し、ロール絞りをした後、風乾した。

この処理フィルムの透湿度、吸湿率、及び剛軟度を表-1に示すが、比較例1に対し、吸湿率が大幅に向上していることが判る。

尚、これらの測定方法は下記のとおりである。

1) 空孔容積(cc/cm³)：水銀ポロシメーター〔AMINC 0社製、60,000psiポロシメータ〕を用いて測定した。空孔容積は、累積空孔容積分布図において、微小径のものから半径10μmまでの累積空孔容積をフィルムの単位体積1cm³当りの量で示した。

2) 透湿度(g/m²・24hr) JIS Z 0208-1976に準じ、温度30°C、相対湿度90%で測定した。

3) 吸湿率(重量%)：フィルムを塩化カルシウムを入れたデシケーターの中で24時間乾燥処理(20°Cの恒温室)後、20°C、相対湿度65%の条件下で、24時間後の重量増加を測定、重量百分率で示す。

4) 剛軟度(mm)：JIS L 1018-1977の45°カンチレバ法にて測定した。測定は温度20°C、相対湿度65%にて行なつた。

比較例1

実施例1において、ロール延伸機による一軸延伸により得られた、親水化処理を施していないフィルムであつて、厚さ80μmの多孔質フィルムである。

表-1に測定結果を示したが、透湿度は大きく、剛軟度は小さく、共に良好なるものの、吸湿率が小さく、殆んど吸湿性を示さない又は不十分な吸湿性しか示さない。

比較例2

実施例1において、ロール延伸機による一軸延伸により得られたフィルム厚さ80μmの多孔質フィルムを用い、塩化リチウムの5wt(重量)%水溶液に10秒間浸漬した後、実施例1と同様にして風乾した。測定結果を表-1に示すが、吸湿率は0.009wt%と不十分な吸湿性しか示さない。

比較例3

実施例1において、ロール延伸機による一軸延伸により得られたフィルム厚さ80μmの多孔質フィルムを用い、実施例1で用いたアルキルナフタレンスルホン酸ソーダの0.05wt%水溶液に10秒間浸漬した後、実施例1と同様にして風乾した。測定結果を表-1に示すが、吸湿率は0.05wt%と不十分なものであつた。

表

1

	界面活性剤		潮解性無機塩		溶媒		浸漬時間 (sec)	透湿度 (g/m ² ・24hr)	吸湿率 (wt%)	剛軟度	
	種類	濃度 (wt%)	種類	濃度 (wt%)	エチルアルコ ール(vol.%)	純水 (vol.%)				縦 (mm)	横 (mm)
実施例1	アルキルナフ タレンスルホ ン酸ソーダ	3	—	—	0	100	10	3200	0.16	25	28
	—	—	塩化リ チウム	5	50	50	10	3300	4.4	25	27
	アルキルナフ タレンスルホ ン酸ソーダ	3	塩化リ チウム	1	0	100	10	3100	0.54	26	28
比較例1	—	—	—	—	—	—	—	4000	0.02	25	28
比較例2	—	—	塩化リ チウム	5	0	100	10	3900	0.04	25	28
比較例3	アルキルナフ タレンスルホ ン酸ソーダ	0.05	—	—	0	100	10	3800	0.05	25	28

実施例2

実施例1で使用したのと同じ線状低密度ポリエチレン樹脂3.9kgと、メルトインデックスが2.0g/10分、密度が0.924g/cm³の高圧法低密度ポリエチレン〔NOVATE C-L、F150、三菱化成工業(株)〕0.2kg及び実施例1で用いたのと同じ炭酸カルシウム5.2kgを、まずヘンシエルミキサー中で攪拌混合し、次いでこれに参考例1で得たポリヒドロキシ飽和炭化水素0.6kgとエポキシ化大豆油〔ADK Cizer O-130 L、アデカ・アーガス化学(株)〕0.1kgを添加し、更に攪拌混合を行なった。次いで実施例1と全く同じ方法で混練造粒し、その後、実施例1と同様の条件でインフレーション製膜し、フィルム厚さ120μmのフィルムを得た。次いで該フィルムをロール延伸機により一軸延伸及び熱弛緩処理を実施した。延伸及び熱弛緩条件は下記の通りである。

延伸温度 70℃

延伸倍率 2.0倍

熱弛緩温度 100℃

熱弛緩率 13%

続いて、該一軸延伸フィルムをテンター横延伸機により

横方向に延伸し、更に横方向に熱弛緩処理をした。条件は下記の通りである。

横延伸温度 95℃

横延伸倍率 2.5倍

横方向熱弛緩温度 105℃

横方向熱弛緩率 15%

かくして得られたフィルムは、フィルム厚み75μm、フィルム単位体積1cm³当りの空孔容積0.36ccの多孔質フィルムであつた。

該多孔質フィルムを、実施例1で用いたのと同じアルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、塩化リチウムのいずれか、又は両者の所定割合の混合物をエチルアルコール、純水のいずれか又は両者の所定割合の混合物に溶解した溶液に所定時間浸漬し、実施例と同様にして風乾した。この処理フィルムの透湿度、吸湿率、剛軟度を表-2に示す。

比較例4

実施例2においてテンター横延伸機による横延伸により得られたフィルム厚さ75μmの多孔質フィルムである。

表-2に測定結果を示した。

表

2

	界面活性剤		潮解性無機塩		溶媒		浸漬時間 (sec)	透湿度 (g/m ² ・24hr)	吸湿率 (wt%)	剛軟度	
	種類	濃度 (wt%)	種類	濃度 (wt%)	エチルアルコ ール(vol.%)	純水 (vol.%)				縦 (mm)	横 (mm)
実施例2	アルキルナフ タレンスルホ ン酸ソーダ	6	—	—	0	100	10	4600	0.20	29	31
	—	—	塩化リ チウム	3	100	0	10	4800	2.7	30	31

	界面活性剤		潮解性無機塩		溶媒		浸漬時間 (sec)	透湿度 (g/ m ² ・24hr)	吸湿率 (wt%)	剛軟度	
	種類	濃度 (wt%)	種類	濃度 (wt%)	エチルアルコ ール(vol.%)	純水 (vol.%)				縦 (mm)	横 (mm)
	アルキルナフ タレンスルホ ン酸ソーダ	3	塩化リ チウム	3	0	100	10	4300	1.8	30	30
比較例4	—	—	—	—	—	—	—	6000	0.04	31	29

実施例3

実施例1において、線状低密度ポリエチレンを、メルトインデックス0.04g/10分、密度0.960g/cm³の高密度ポリエチレン〔NOVATEC、ES300、三菱化成工業(株)〕に変えた他は、全て実施例1と同様にしてインフレーション成形し、厚さ120μmのフィルムを製膜した。次にロール延伸機を用いた一軸延伸により、フィルム厚さ72μm、フィルムの単位体積1cm³当りの空孔容積0.26ccの多孔質フィルムを得た。延伸条件は、実施例1と同様である。

該多孔質フィルムを、ノニオン系界面活性剤のポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート〔レオドル TW-L120、花王石鹼(株)〕、塩化リチウムのいずれか、又は所定割合の両者の混合物をエチルアルコール、純水のいずれか又は所定割合の両者の混合物に所定温度で溶解した溶液に、所定時間浸漬し、実施例1と同じよ

うにして風乾した。

この処理フィルムの透湿度、吸湿率、剛軟度を表-3に示す。

比較例5

実施例3においてロール延伸により得られたフィルム厚さ72μmの多孔質フィルムである。

測定結果を表-3に示す。

比較例6

比較例3において、ロール延伸機による一軸延伸により得られた厚さ72μmのフィルムを、塩化リチウムの0.03wt%エチルアルコール溶液に10秒間浸漬した後、実施例1と同様にして風乾した。測定結果を表-3に示すが、吸湿率は0.07wt%と比較例5に比べ親水化処理の効果は認められるものの、吸湿率は小さく、未だ不満足なものである。

表

3

	界面活性剤		潮解性無機塩		溶媒		浸漬時間 (sec)	透湿度 (g/ m ² ・24hr)	吸湿率 (wt%)	剛軟度	
	種類	濃度 (wt%)	種類	濃度 (wt%)	エチルアルコ ール(vol.%)	純水 (vol.%)				縦 (mm)	横 (mm)
実施例3	ポリオキシエ チレンソルビ タンモノラウ レート	3	塩化リ チウム	5	0	100	10	3800	4.6	35	37
	—	—	塩化リ チウム	1	100	0	10	3900	0.89	36	34
比較例5	—	—	—	—	—	—	—	4000	0.02	36	36
比較例6	—	—	塩化リ チウム	0.03	100	0	10	4000	0.07	37	36

〔発明の効果〕

本発明のフィルム又はシートは透湿度、吸湿率、柔軟性に優れたものであり、包装用、電池セパレーター用、戸

過剤用、医療用等として用いて、大変効果的なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 祐

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三
菱化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 鎌田 浩史

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三
菱化成工業株式会社総合研究所内

(56)参考文献 特開 昭60-215034 (JP, A)
特開 昭61-95043 (JP, A)

KOKOKU PATENT APPLICATION NO. HEI 6-25277

POROUS FILM OR SHEET MADE HYDROPHILIC

[Translated from Japanese]

[Translation No. LPX20252]

Translation Requested by: William Bond 3M

Translation Provided by: Yoko and Bob Jasper
Japanese Language Services
16 Oakridge Drive
White Bear Lake, MN 55110

(651) 426-3017 Fax (651) 426-8483
e-mail: bjasper@mediaone.net

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

PATENT JOURNAL (B2)

KOKOKU PATENT APPLICATION NO. HEI 6-25277

Technical Indication Section

Int. Cl. ⁵ :	C 08 J	9/36
	B 29 C	55/12
	C 08 J	7/06
	//B 29 K	105:04
	B 29 L	7:00
Identification code:	CES	
	CES	
Sequence Nos. for Office Use:	FI	
	7310-4F	
	7258-4F	
Filing No.:	Sho 60-104996	
Filing Date:	May 17, 1985	
Kokai No.:	Sho 61-264031	
Laid-Open Date:	November 21, 1986	
Publication Date:	April 6, 1994	
No. of Claims:	1 (Total of 7 pages in the [foreign] document)	

POROUS FILM OR SHEET MADE HYDROPHILIC

[*Shin'suika sareta takohshitsu fuirumu matawa shihto*]

Inventor(s): Masaharu Kumazaki
c/o Mitsubishi Kasei
Co., Ltd.
General Research Lab.
1000 banchi, Kamoshida-
cho, Midori-ku
Yokohama-shi

[Inventors cont.] Katsuhiro Kawabata
c/o Mitsubishi Kasei
Co., Ltd.
General Research Lab.
1000 banchi, Kamoshida-
cho, Midori-ku
Yokohama-shi

Minoru Kashino
c/o Mitsubishi Kasei
Co., Ltd.
General Research Lab.
1000 banchi, Kamoshida-
cho, Midori-ku
Yokohama-shi

Applicant(s): Mitsubishi Kasei
Co., Ltd.
2-5-2 Marunouchi
Chiyoda-ku, Tokyo

Agent(s): Shohji Hasegawa
Patent attorney

Examiner: Koichi Ide

Reference Cited: JP Sho 60-215034 (JP, A)
JP Sho 61-95043 (JP, A)

[There are no amendments to this patent.]

[Translator's note: Names of products and companies are spelled phonetically in this translation.]

(54) [Title of the Invention]

Porous film or sheet made hydrophilic

[Claim of the invention]

[Claim 1] A porous film or sheet having a pore volume of at least 0.1 cc per 1 cm³ of film volume produced by uniaxial stretching or biaxial stretching of a film or sheet produced by hot-melt extrusion of a polyolefin resin composition containing at least a filler, for which the coefficient of moisture absorption is at least 0.1 cc, and the moisture permeability is at least 500 g/m²·24 hr, and the bending resistance of the film in the vertical direction and horizontal direction satisfy equation (I) below.

$$\text{Bending resistance} \leq 0.193 \times \text{film thickness} + 35 \quad (\text{I})$$

Where the units for the bending resistance are mm and the units for the film thickness are μ .

[Detailed description of the invention]**[Field of industrial application]**

The present invention pertains to a hydrogenated porous film or sheet. And the invention further pertains to a porous film or sheet having high air and moisture permeability produced by uniaxial stretching or biaxial stretching of a film or sheet produced by hot-melt extrusion molding of a

polyolefin resin composition containing at least a filler, which film can be used effectively as a packaging material, battery separator, filter, medical article, etc.

[Prior art]

A method of producing a polyolefin type porous film or sheet containing a filler for use as a packaging material, battery separator, filter material, medical article, etc. has been proposed by the present inventors (Japanese Patent Application No. Sho 57-172598 (Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 59-62117), Japanese Patent Application No. Sho 58-10232 (Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 59-136334), and Japanese Patent Application No. Sho 58-14937 (Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 59-140235)).

[p. 2]

[Problems to be solved by the invention]

The aforementioned porous films and sheets exhibit excellent moisture permeability but exhibit hardly any moisture absorption, and are not necessarily suitable for use in fields where good moisture absorption is required, such as in battery separators and medical articles.

[Means to solve the problem]

As a result of much research carried out by the present inventors in an effort to produce a flexible film or sheet having both moisture permeability and moisture absorption, the present invention was accomplished.

Thus, the present invention pertains to a porous film or sheet having a pore volume of at least 0.1 cc per 1 cm³ of the film volume produced by uniaxial stretching or biaxial stretching a film or sheet produced by hot-melt extrusion of a polyolefin resin composition containing at least a filler,

the coefficient of moisture absorption is at least 0.1 cc, and the moisture permeability is at least 500 g/m²·24 hr, and the bending resistance of the film in the vertical direction and horizontal direction satisfy equation (I) below.

$$\text{Bending resistance} \leq 0.193 \times \text{film thickness} + 35 \quad (\text{I})$$

Where the units for bending resistance are mm and the units for film thickness are μ .

For the polyolefin resin used in the present invention, high-density polyethylene, medium density polyethylene, and linear low-density polyethylene can be used independently or in combination, and furthermore, a high-pressure method low-density polyethylene may be mixed with it. Also, a crystalline polypropylene can be used as well.

For the filler, an organic or inorganic filler can be used, and for examples of organic fillers, cellulose-based powders such as wood powder and pulp powder can be mentioned, and for examples of inorganic fillers, calcium carbonate, talc, clay, kaoline, silica, diatomaceous earth, magnesium carbonate, barium carbonate, magnesium sulfate, barium sulfate, calcium sulfate, zinc oxide, calcium oxide, magnesium oxide, titanium oxide, alumina, mica, asbestos powder, glass powder, shirasu balloon, zeolite, silicate, etc. can be mentioned. The above-mentioned fillers are used independently or in combination. For the mean particle diameter of the filler, 30 μ or below is desirable and 10 μ or below is especially desirable, and 5 μ or below is especially desirable. When the particle diameter is too large, the density of pores in the stretched film is not sufficient. It is desirable when a surface treatment is provided for the filler from the standpoint of dispersibility in the resin, and, especially, the stretchability of the resin, and good results can

be achieved when the treatment is done with a fatty acid or metal salt.

Basically, the hydrogenated porous film or sheet of the present invention has a structure of a hydrocarbon polymer and a filler, and it is desirable when a liquid-form or wax-like hydrocarbon polymer or mixture of said hydrocarbon polymers and an organic compound containing an epoxy group is included from the standpoint of flexibility.

For the liquid-form or wax-like hydrocarbon polymer, a liquid-form polybutadiene, liquid-form polybutene, liquid-form polyisoprene, or derivative thereof can be mentioned. In particular, an end carboxyl group or hydroxyl group liquid-form polybutadiene is suitable, and a derivative of an end hydroxyl group liquid-form polybutadiene, for example, liquid-form materials having an end modified with an isocyanate, maleic anhydride, epoxy group, etc. can be used as well.

Furthermore, a liquid-form hydrogenated polybutadiene produced by hydrogenation of a liquid-form polybutadiene, a polyhydroxy saturated hydrocarbon produced by hydrogenation of a liquid-form end hydroxyl group polybutadiene can be used. The aforementioned polyhydroxy saturated hydrocarbon is a hydrocarbon polymer in which the principle chain, having at least 1.5 hydroxyl groups per molecule, is saturated. The number average molecular weight (based on the vapor pressure method) of the above-mentioned polymers is in the range of 400 to 48,000, preferably, in the range of 500 to 20,000. When the number average molecular weight is low, wear resistance is not adequate; on the other hand, when it is too high, the flow properties are not adequate and handling becomes difficult. The mean hydroxyl group number per molecule is at least 1.5, preferably at least 1.8, and ideally 2 to 5. Furthermore, it is desirable for the hydroxyl groups to be on the end of the principle chain or at the end of a long branch chain.

The above-mentioned polyhydroxy saturated hydrocarbon is produced by conventional methods,

for example, a method in which hydrogenation is carried out for a butadiene liquid-form polymer produced by radical polymerization of a butadiene alone or with a copolymeric monomer using hydrogen peroxide as the polymerization initiator. For the copolymer monomer, isoprene, chloroprene, styrene, methyl (meth)acrylate, methyl vinyl ether, etc. can be mentioned.

Hydrogenation is carried out as usual with a nickel catalyst (for example, reduced nickel, Raney nickel, etc.), cobalt catalyst, platinum catalyst, palladium catalyst, rhodium catalyst, ruthenium catalyst or a mixture or alloy catalyst thereof. Furthermore, a liquid-form organic compound containing an epoxy group such as liquid-form epoxy resin and epoxidated vegetable oil can be used in combination when a polyhydroxy saturated hydrocarbon is used.

Furthermore, thermal stabilizers, ultraviolet absorbers, antistatic agents, pigments, phosphor materials, etc. can be added to the aforementioned polyolefin resin as usual.

As for the mixing ratio of the polyolefin resin and filler, 25 to 400 parts by weight of filler, preferably 50 to 250 parts by weight, of filler is used for 100 parts by weight of polyolefin resin. Furthermore, when a liquid-form or wax-like hydrocarbon polymer and an organic compound containing an epoxy group are used, 1 to 100 parts by weight, preferably 3 to 70 parts by weight, of liquid-form or wax-like hydrocarbon polymer, and 0 to 100 parts by weight, preferably, 0 to 70 parts by weight, of organic compound containing an epoxy group are used for 100 parts by weight of polyolefin resin, and the sum of the liquid-form or wax-like hydrocarbon polymer and an organic compound containing an epoxy group is in the range of 1 to 100 parts by weight, preferably, in the range of 3 to 70 parts by weight. When the mixing ratio of the filler is 25 parts by weight or below, the pore formation of the biaxially stretched film is not adequate and the porosity is reduced. On the other hand, when the mixing ratio of the filler exceeds 400 parts by

weight, kneading characteristics, dispersibility, and molding properties of the film are not adequate.

When the amount of liquid-form or wax-like hydrocarbon polymer exceeds 100 parts by weight, adequate kneading performance, film or sheet molding properties, and stretchability cannot be achieved.

[p. 3]

For molding of the film or sheet, the molding machines and molding methods used for standard films and sheets can be used, and the inflation method based on a circular T-die, T-die extruder, etc. can be used. And the selection varies depending on the stretching method described below. In the case of uniaxial stretching, in general, roll stretching can be used effectively, and tubular stretching with an enforced uniaxial direction (take-up direction) can be used as well.

Furthermore, stretching can be done in a single step or in two or more steps, and the stretching ratio is at least 1.2 times, preferably, at least 1.5 times.

In the case of biaxial stretching, either simultaneous stretching or alternate stretching can be done, and the stretching ratio is at least 1.2 times.

Furthermore, in order to stabilize the dimensional accuracy of the film produced by stretching, a heat-treatment can be applied after the uniaxial or biaxial stretching. Furthermore, a surface treatment, for example, standard corona treatment or flame treatment can be applied as well.

A hydrogenation treatment is carried out for the porous film or sheet produced by uniaxially or biaxially stretching a film or sheet produced by hot-melt extrusion of a polyolefin resin composition containing at least a filler and having a pore volume of at least $0.1 \text{ cc per } 1 \text{ cm}^3$ of film volume.

For the hydrogenation treatment used in this case, for example, a surfactant, deliquescence inorganic salt, or a mixture of the two can be used.

For the surfactant used in this case, a nonionic surfactant, cationic surfactant, or an anionic surfactant can be used, and one type, or two or more different types of the above-mentioned surfactants can be mixed and used in combination.

For nonionic surfactants, a polyol fatty acid monoglyceride, polyoxy ethylene fatty acid ester, polyoxy ethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxy ethylene alkyl ether, polyoxy ethylene alkyl allyl ether, polyoxy ethylene alkyl ether phosphoric acid, etc. can be mentioned.

For cationic surfactants, quaternary ammonium salt, polyoxy ethylene alkyl amine, alkyl amine oxide, etc. can be mentioned, and for anionic surfactants, alkyl sulfonate, alkyl benzene sulfonate, alkyl naphthalene sulfonate, alkyl sulfosuccinate, alkyl sulfonate, polyoxy ethylene alkyl sulfonate, polyoxy ethylene alkyl allyl sulfonate, alkyl phosphate, polyoxy ethylene alkyl phosphate, etc. can be mentioned.

Furthermore, for the deliquescence inorganic salt used for the treatment, metal halides of group I and group II of the periodic table are desirable, and in specific terms, lithium chloride, calcium chloride, magnesium chloride, zinc chloride, etc. can be used. In particular, alkali metals, halides of alkaline earth metals are desirable. Furthermore, one type, or two or more different types of the above-mentioned deliquescence inorganic salts can be mixed and used in combination.

In order to provide a treatment for the porous film or sheet with a surfactant or deliquescence inorganic salt, or a mixture of the two, for example, the immersion method, spray method, etc. can be mentioned, and in general, a method in which mixing or producing a treatment agent comprise the surfactant, or deliquescence inorganic salt, or mixture of the two, along with a

liquid that is capable of forming a uniform mixture, and impregnating the film or sheet with the treatment agent can be mentioned. For the liquid that forms the uniform mixture of the surfactant, purified water and alcohols such as methyl alcohol, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol, etc. can be mentioned. Furthermore, a mixture of the two can be used as well. Furthermore, aliphatic hydrocarbons, chloroform, acetone, carbon tetrachloride, and mixtures thereof, etc. can be used.

For the liquid that forms a uniform mixture with a deliquescence inorganic salt, alcohols such as methyl alcohol and ethyl alcohol, acetone, diethyl ether, chloroform, etc., and a mixture capable of forming a uniform mixing with a purified water can be used as well.

For the liquid that can be mixed uniformly with the above-mentioned deliquescent inorganic salt, purified water, alcohols such as methyl alcohol and ethyl alcohol, chloroform, acetone, etc. can be mentioned. Furthermore, a mixture of these liquids can be used.

The concentration of the surfactant is at least 0.1 wt%, preferably, at least 1 wt%, and the concentration of the deliquescent inorganic salt is at least 0.05 wt%, preferably, at least 0.1 wt%.

When a mixture of the surfactant and deliquescent inorganic salt is used, the concentration of the surfactant is at least 0.1 wt%, preferably, at least 1 wt%, and the concentration of the deliquescent inorganic salt is at least 0.05 wt%, preferably, at least 0.1 wt%.

When the concentration of the surfactant is 0.1 wt% or below, or the concentration of the deliquescent inorganic salt is 0.05 wt% or below, the degree of improvement is insignificant even when hydrogenation is not possible. Known surface treatments such as a corona treatment and or flame treatment can be provided for the porous film or sheet and the above-mentioned hydrogenation treatment can be carried out, as well. The film of the present invention has a

certain degree of moisture permeability, moisture absorption, and flexibility, and the moisture permeability is at least $500 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$, preferably, at least $1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$, and the moisture absorption is at least 0.1 wt%, and the bending resistance of the film in the vertical direction and horizontal direction satisfy equation (I) below.

$$\text{Bending resistance} \leq 0.193 \times \text{film thickness} + 35 \text{ (I)}$$

Where the units for bending resistance are mm and the units for film thickness are μ . In this case, the film that satisfies the above-mentioned properties can be effectively used for battery separator and medical applications. And furthermore, those with an appropriate moisture permeability and moisture absorption inside the range of the present invention can be used.

[p. 4]

[Application Examples] In the following, the present invention is further explained in specific terms, but the present invention is not limited to these Application Example.

Reference example 1 (Production of polyhydroxy saturated hydrocarbon)

3 Kg of commercial liquid polybutadiene (product of Nippon Soda Co., Ltd.: G-2000, molecular weight 2000), 3 Kg of cyclohexane, and 300 g of ruthenium (5%) catalyst deposited with carbon (product of Japan Engerherst Co.) were charged to 10-liter capacity autoclave, purging was carried out with purified argon, then, high purity hydrogen gas was supplied to the autoclave, and heat was applied at the same time, and a steady state (internal temperature of approximately 100°C and internal pressure of approximately 50 Kg/cm^2) was achieved in approximately 30 minutes. The above-mentioned state was maintained for approximately 15 hours; then the

hydrogenation reaction was terminated. The polymer produced was a liquid-form polyhydroxy saturated hydrocarbon with an iodine value of 5 g/100 g, hydroxyl value of 44 KOH mg/l.

[Translator's note: Source of the underlining below is not known.]

Application Example 1

First, mixing was performed for 3.4 Kg a linear low-density polyethylene resin [NOVATEC-U, FW20G, perform of Mitsubishi Kasei Co., Ltd.] with a melt index of 1.0 g/10 minute and density of 0.918 g/cm³, and 5.8 Kg of calcium carbonate (mean particle diameter of 0.9 μ , treated with a fatty acid) by a Henschel mixer; then, 0.8 Kg of polyhydroxy saturated hydrocarbon produced in reference example 1 was added, and mixing was further provided to produce 10 Kg of mixture. The mixing under the aforementioned conditions was repeated 10 times, and a total of 100 Kg of the product mixture was produced. In this case, the melt index is indicated by the extrusion rate of the resin at 190°C under a load of 2.16 Kg measured according to the specification of ASTM D1238-70, and the density was measured by the density gradient method at 20°C according to the specification of ASTM D1505.

Kneading of the mixture produced above was done by means of a biaxial mixer, DSM-65 (Nippon Seido Co., Ltd.), and pelletization was carried out. Inflation molding of the pellets produced above was done by an inflation molding machine equipped with an extruder having a diameter of 50 mm so as to produce a film with a thickness of 120 μ .

In this case, the extrusion conditions used are shown below.

Cylinder temperature: 170-190-190°C

Head, die temperature: 190-190°C

Blow ratio: 2.5

Stretching of the film produced above was done by means of a roller stretching machine; then, a relaxation treatment was applied to produce a porous film having a film thickness of 80 μ , and a pore volume per 1 cm^3 film volume of 0.27 cc.

The stretching conditions used are as shown below.

Stretching temperature: 70°C

Stretching ratio: 3.0 times

Heat relaxation temperature: 100°C

Heat relaxation ratio: 13%

The aforementioned porous film was immersed in either an anionic surfactant, alkyl naphthalene sodium sulfonate [Pelex NB Paste, product of Kao Corp.] or lithium chloride, or in a solution prepared by diluting a mixture of the two dissolved in ethyl alcohol or purified water at a specified ratio for a specified time, squeezing was performed, and air drying was further performed.

The moisture permeability, moisture absorption, and bending resistance of the above-mentioned treated film are shown in Table I, and as shown in the Table, a significant increase in the moisture absorption can be observed.

The measurement methods used for evaluation of the above-mentioned items are as shown below.

1) Pore volume (cc/cm^3) and mean pore diameter (μ): Measurement was performed by a mercury porosimeter [product of AMINCO Co., Ltd., 60,000 psi porosimeter]. The pore volume is shown as the cumulative pore volume for the minimum pore diameter to a pore radius of 10 μ per 1 cm^3 volume of the film in the cumulative pore volume distribution chart.

2) Moisture permeability ($\text{g/m}^3 \cdot 24 \text{ hr}$): The measurement was made at a temperature of 30°C and relative humidity of 90% according to the specification of JIS Z0208-1976.

3) Moisture absorption (wt%): The film was dried inside a desiccator containing calcium chloride for 24 hours (air controlled at 20°C); then, the weight increase was measured 24 hours after storage at 20°C and relative humidity of 65% and is shown as a weight percentage.

4) Bending resistance (mm): the measurement was made by a 45E cantilever at a temperature of 20°C and relative humidity of 65% according to the specification of JIS L1018-1977.

Comparative Example 1

A film without a hydrophilic treatment produced by uniaxial stretching by the roller stretching machine in Application Example 1, which is a porous film with a thickness of 80μ , was used. The measurement results are shown in Table I, and as shown in the Table, moisture permeability is high and bending resistance is low, but the moisture absorption is low and is not adequate.

Comparative Example 2

A film produced by uniaxial stretching by the roller stretching machine in Application Example 1, which is a porous film with a thickness of 80μ , was used. The aforementioned film was immersed in a 5 wt% solution of lithium chloride for 10 seconds and air drying was provided as in the case of Application Example 1. The measurement results are shown in Table I, and as shown in the Table, the moisture absorption is a low 0.009 wt% and is not adequate.

Comparative Example 3

A film produced by uniaxial stretching by the roller stretching machine in Application Example 1, which is a porous film with a thickness of 80μ , was used. The aforementioned film was immersed in a 0.05 wt% solution of the alkyl naphthalene sodium sulfonate used in Application

Example 1 for 10 seconds and air drying was done as in the case of Application Example 1. The measurement results are shown in Table I, and as shown in the Table, the moisture absorption is a low 0.005 wt% and is not adequate.

[p. 5]

Table I

	Surfactant		Deliquescence inorganic salt		Solvent		Immersion time (sec)	Moisture permeability (g/m ² ·24 hr)	Moisture absorption (wt%)	Bending resistance	
	Type	Conc. (wt%)	Type	Conc. (wt%)	Ethyl alcohol (vol%)	Purified water (vol%)				Vertical direction (mm)	Horizontal direction (mm)
Application Example 1	Alkyl naphthalene sodium sulfonate	3	---	---	0	100	10	3200	0.16	25	28
	---	---	Lithium chloride	5	50	50	10	3300	4.4	25	27
	Alkyl naphthalene sodium sulfonate	3	Lithium chloride	1	0	100	10	3100	0.54	26	28
Comparative Example 1	---	---	---	---	---	---	---	4000	0.02	25	28
Comparative Example 2	---	---	Lithium chloride	5	0	100	10	3900	0.04	25	28
Comparative Example 3	Alkyl naphthalene sodium sulfonate	0.05	---	---	0	100	10	3800	0.05	25	28

Application Example 2

Mixing was carried out for 3.9 kg of the linear low-density polyethylene resin used in Application Example 1, 0.2 kg of high-pressure method low-density polyethylene [NOVATEC-U, F150, product of Mitsubishi Kasei Co., Ltd.] having a melt index of 2.0 g/10 minutes, and a density of 0.924 g/cm³, and 5.2 kg of calcium carbonate used in Application Example 1 by a Henschel mixer; then, 0.6 kg of polyhydroxy saturated hydrocarbon produced in Reference Example 1 and 0.1 kg of epoxidated soybean oil [product of Adeka-Agas Chemicals: ADK Cizer O-130L] was added and mixing was carried out. Subsequently, kneading and pelletization were done according to the method described in Application Example 1, inflation molding was done for the composition produced as in Application Example 1 to produce a film with a thickness of 120 μ . And then, uniaxial stretching was carried out for the aforementioned film and heat relaxation was further provided. The film stretching conditions and heat relaxation conditions used are as shown below.

Stretching temperature: 70°C

Stretching ratio: 2.0 times

Heat relaxation temperature: 100°C

Heat relaxation ratio: 13%

Subsequently, horizontal stretching was done for the aforementioned uniaxially stretched film by a tenter stretching machine and a heat relaxation treatment was provided in the horizontal direction. The film stretching conditions and heat relaxation conditions used are shown below.

Horizontal stretching temperature: 95°C

Horizontal stretching ratio: 2.5 times

Horizontal heat relaxation temperature: 105°C

Horizontal heat relaxation ratio: 15%

The film produced was a porous film with a film thickness of 75 μ , and the film had a pore volume of 0.36 cc per 1 cm^3 film volume.

The aforementioned porous film was immersed in either an alkyl naphthalene sodium sulfonate or the lithium chloride described in Application Example 1, or a mixture of the two diluted with ethyl alcohol or purified water for a specific time and air drying was done as in the application examples above.

The moisture permeability, moisture absorption, and bending resistance of the above-mentioned treated film are shown in Table II below.

Comparative Example 4

A porous film with a film thickness of 75 μ was produced by horizontal stretching by a tenter stretching machine as in Application Example 2. And the measurement results are shown in Table II below, as well.

Table II

	Surfactant		Deliquescence inorganic salt		Solvent		Immersion time (sec)	Moisture permeability (g/m ² ·24 hr)	Moisture absorption (wt%)	Bending resistance	
	Type	Conc. (wt%)	Type	Conc. (wt%)	Ethyl alcohol (vol%)	Purified water (vol%)				Vertical direction (mm)	Horizontal direction (mm)
Application Example 2	Alkyl naphthalene sodium sulfonate	6	---	---	0	100	10	4600	0.20	29	31
	---	---	Lithium chloride	3	100	0	10	4800	2.7	30	31
	Alkyl naphthalene sodium sulfonate	3	Lithium chloride	3	0	100	10	4300	1.8	30	30
Comparative Example 4	---	---	---	---	---	---	---	6000	0.04	31	29

Application Example 3

In Application Example 1, instead of the linear low-density polyethylene, a high-density polyethylene with a melt index of 0.04 g/10 minute and density of 0.960 g/cm³ [NOVATEC, ES300, product of Mitsubishi Kasei Co., Ltd.] was used and inflation molding was carried out as in Application Example 1 to produce a film with a thickness of 120 μ . Subsequently, uniaxial stretching was done by a roll stretching machine so as to produce a porous film with a film thickness of 72 μ and pore volume per 1 cm³ volume of film of 0.26 cc. The stretching conditions used are the same as in Application Example 1.

The aforementioned porous film was immersed in either a nonionic surfactant, polyoxy ethylene sorbitan monolaurate [Leodole TW-L120, product of Kao Corp.] or lithium chloride, or in a solution prepared by diluting the mixture of the two dissolved in ethyl alcohol or purified water at a specific ratio for a specific time, and air drying was carried out as in the case of Application Example 1.

The moisture permeability, moisture absorption, and bending resistance of the above-mentioned treated film are shown in Table III.

Comparative Example 5

A porous film with a film thickness of 72 μ produced by roll stretching in Application Example 3 was used.

Comparative Example 6

In Comparative Example 3, the film with a thickness of 72 μ produced by uniaxial stretching by a roll stretching machine was immersed in a 0.03 wt% ethyl alcohol of lithium chloride for 10 seconds and air drying was done as in Application Example 1. The measurement results are shown in Table III, and as

shown in the Table, the moisture absorption is 0.07 wt% and is higher than that of Comparative Example 5, but the moisture absorption still is not adequate.

Table III

	Surfactant		Deliquescence inorganic salt		Solvent		Immersion time (sec)	Moisture permeability (g/m ² ·24 hr)	Moisture absorption (wt%)	Bending resistance	
	Type	Conc. (wt%)	Type	Conc. (wt%)	Ethyl alcohol (vol%)	Purified water (vol%)				Vertical direction (mm)	Horizontal direction (mm)
Application Example 3	Polyoxyethylene sorbitan monolaurate	3	Lithium chloride	5	0	100	10	4600	0.20	29	31
	---	---	Lithium chloride	1	100	0	10	3900	0.98	36	34
Comparative Example 5	---	---	---	---	---	---	---	4000	0.02	36	34
Comparative Example 6	---	---	Lithium chloride	0.03	100	0	10	4000	0.04	31	29

[Effect of the invention] The film or sheet of the present invention has excellent moisture absorption, flexibility, and moisture permeability, and can be used effectively as a material for packaging, battery separators, filter materials, medical articles, etc.

//Continued from the first page//